

УДК 541.64:539.3

НЕОБЫЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ БОЛЬШИХ ПЕРИОДОВ ПРИ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИСУЛЬФОНАМИДА

© 1997 г. Б. М. Гинзбург*, Ш. Туйчиев**

*Институт проблем машиноведения Российской академии наук
199178 Санкт-Петербург, Большой пр., 61

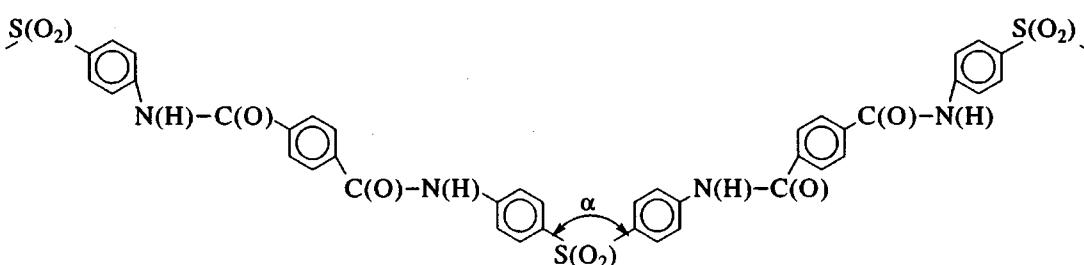
**Таджикский государственный университет
734016 Душанбе, пр. Рудаки, 17

Поступила в редакцию 15.07.96 г.
Принята в печать 30.07.96 г.

Методом малоугловой рентгенографии исследовано микродеформационное поведение ориентированных волокон из полисульфонамида. При упругом их растяжении деформация больших периодов однородна и сильно отстает от макроскопической деформации. Необычным является обратимое уменьшение интенсивности малоуглового рефлекса, что объясняется уменьшением плотности кристаллитов. Необычное поведение полисульфонамида на уровне больших периодов хорошо согласуется с зарегистрированным ранее очень низким значением модуля упругости кристаллической решетки полисульфонамида вдоль направления *c*-оси, или оси волокна.

Ранее [1] нами исследовалась кристаллическая структура и упругость кристаллической решетки полисульфонамида (ПСА), имеющего

следующее строение повторяющегося звена с валентным углом α при атоме серы, равным $109^\circ - 110^\circ$:



Положение независимых рефлексов на широкоугловых рентгенограммах, их индицирование хорошо согласовывались с гексагональной кристаллической решеткой, обладающей параметрами $a = 18.84 \pm 0.01 \text{ \AA}$, c (ось волокна) = $30.89 \pm 0.03 \text{ \AA}$.

Однако для наиболее вытянутой конформации периода идентичности вдоль оси волокна, рассчитанный на основе стереохимических данных, составляет $34-35 \text{ \AA}$, т.е. значительно превышает экспериментальную величину. Отсюда был сделан вывод, что конформация цепи в решетке является свернутой и в сочетании с симметрией спирали 2₁ (на меридиане рентгенограмм присутствуют рефлексы только четных слоевых линий) обусловливает низкую жесткость кристаллической решетки. Модуль упругости кристаллической решетки вдоль оси волокна E_c практически равен макроскопическому модулю упругости волокон E_0 и составляет $(3.0 \pm 0.6) \times 10^3 \text{ МПа}$.

Низкая жесткость решетки ПСА вдоль цепи способствует легкой регистрации ее сжатия при продольном растяжении и определению коэффициента Пуассона $v_{13} = 0.23 \pm 0.05$, который оказался гораздо ниже, чем в случае ПЭ [2].

Низкая жесткость решетки вдоль цепи приводит к необычному микродеформационному поведению ориентированных образцов на уровне больших периодов, что и является предметом данного сообщения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали высокоориентированные волокна из ПСА, условия формования которых описаны в работе [3]. Малоугловые рентгеновские измерения проводили на установке КРМ-1 (НПО "Буревестник", Санкт-Петербург). Использовали CuK_α -излучение, фильтрованное Ni.

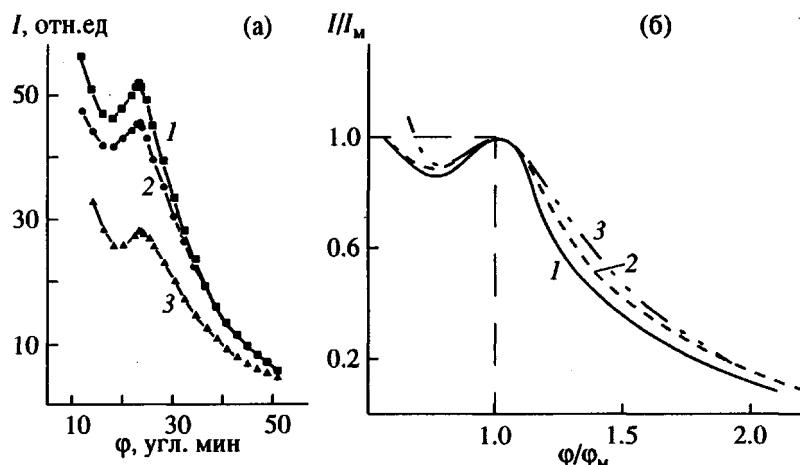


Рис. 1. Изменения малоугловых рентгенограмм в обычных (а) и приведенных (б) координатах при упругом деформировании волокон из ПСА. III_m – отношение интенсивности к интенсивности в максимуме малоуглового рефлекса; ϕ/ϕ_m – отношение соответствующего измеряемой интенсивности угла рассеяния к угловому положению максимума интенсивности в малоугловом рефлексе. $\epsilon_0 = 0$ (1), 2.5 (2), 6.6% (3).

Деформацию образцов проводили в специальном лабораторном устройстве, позволяющем регистрировать усилие (с точностью $\sim 3\%$), прикладываемое к образцу, и измерять с точностью 0.001 мм на горизонтальном компараторе ИЗА-2. Исходная длина образцов составляла 20 мм. Погрешность в определении больших периодов равна 5–6%, а их деформации – не более 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На меридиане малоугловых рентгенограмм волокон из ПСА наблюдается штриховой рефлекс, соответствующий большому периоду $d \sim 180 \text{ \AA}$. Доля кристаллитов в большом периоде составляет $\sim 0.7\text{--}0.8d$.

Под действием упругих растягивающих напряжений малоугловой рефлекс обратимо смещается в сторону меньших углов, обратимо уменьшается по интенсивности (рис. 1а) и меняет свою форму в приведенных координатах (рис. 1б). Последнее означает неоднородность деформации больших периодов и должно приводить к тому, что относительное удлинение больших периодов ϵ_d больше относительного удлинения волокон ϵ_0 [4].

Однако ϵ_d заметно отстает от ϵ_0 (рис. 2). Отсюда следует вывод о межфибриллярном проскальзывании в волокнах. При этом возникает вопрос, каким образом совместить проскальзывание с равенством упругости и соответственно деформаций образца и кристаллической решетки? Объяснение можно дать только в том случае, если предположить, что аморфные участки в ПСА значительно жестче, чем кристаллические.

Это предположение подтверждается значительным уменьшением интенсивности малоугло-

вого рефлекса при упругом растяжении (рис. 1а). Для высокоориентированных систем из карбоновых полукристаллических полимеров малоугловой рефлекс обычно усиливается при упругом растяжении [5]. Это усиление определяется прежде всего уменьшением плотности аморфных участков ρ_a . Что касается уменьшения интенсивности малоуглового рефлекса при упругом растяжении волокон из ПСА, то его причина необычна – уменьшение плотности кристаллических участков ρ_c . Полученные ранее экспериментальные данные (значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона кристаллической решетки) [1] показывают, что при растяжении кристаллической решетки ПСА вдоль цепи на 6–9% величина ρ_c уменьшается на 3–5%. Если принять, как для большинства полукристаллических полимеров, что $\Delta\rho = (\rho_c - \rho_a) \sim 0.1\rho_c$ и что интенсивность малоуглового рефлекса $I \sim (\Delta\rho)^2$, то при указанных изменениях плотности решетки и неизменной плотности аморфных участков величина I может уменьшаться в 2–4 раза, что согласуется с экспериментом. Это согласие будет еще лучше, если принять, что ρ_a при растяжении также несколько уменьшается.

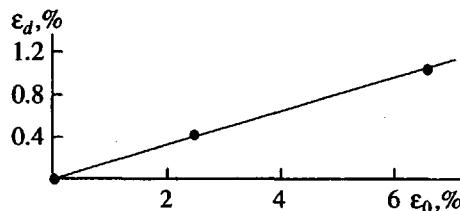


Рис. 2. Соотношение между деформацией больших периодов ϵ_d и деформацией ϵ_0 образцов волокон из ПСА.

Таким образом, при упругом растяжении высокоориентированных волокон из ПСА на широкоугловых рентгенограммах наблюдаются необычно сильные смещения меридиональных рефлексов [1], а на малоугловых рентгенограммах – необычное и заметное уменьшение интенсивности малоуглового рефлекса. Эти изменения объясняются уникально малой упругостью кристаллической решетки ПСА вдоль направления полимерных цепей.

Один из авторов (Б.М. Гинзбург) признательен Международному научному фонду и Правительству Российской Федерации за предоставление гранта № J5L100.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинзбург Б.М., Магдалев Е.Т., Волосатов В.Н., Федорова Р.Г., Щетинин А.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 9. С. 660.
2. Miyasaka K., Makishima K. // Chem. High Polymer. 1966. V. 23. P. 785.
3. Соломон З.Г., Кудрявцев Г.И. // Хим. волокна. 1970. № 4. С. 51.
4. Ginzburg B.M., Tuichiev Sh. // J. Macromol. Sci., Phys. 1992. V. 31. P. 291.
5. Слуцкер А.И. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1968.

Unusual Behavior of Long Periods in Elastically Deformed Polysulfonamide

B. M. Ginzburg* and Sh. Tuichiev**

* Institute of Machine Science Problems, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 61, St. Petersburg, 199178 Russia

** Tajik State University, pr. Rudaki 17, Dushanbe, 734016 Tajikistan

Abstract—Microdeformation behavior of the oriented fibers of polysulfonamide (PSA) was investigated by small-angle X-ray scattering (SAXS). The deformation of long periods during the elastic stretching is uniform and lags considerably behind the macroscopic deformation. Unusual reversible decrease in the SAXS reflection intensity is caused by decreasing crystallite density. The uncommon behavior of PSA on the level of long periods agrees well with an extremely low value of the modulus of elasticity, previously observed in the PSA crystal lattice along the *c* axis (the fiber axis).